

INPIINSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

PCT / IB 0 3 / 0 5 0 8 2

07 NOV 2003

17 NOV 2003

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

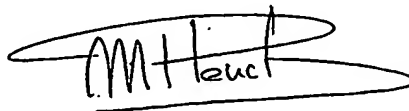
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17:1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 0 H / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 8 NOV 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0213999 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE - 8 NOV. 2002 PAR L'INPI		50 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE COATEX S.A.S. Eric HESSANT 35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord 69730 GENAY FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) BR0125			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Utilisation d'un copolymère disposant d'au moins une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, comme agent améliorant la brillance du papier et produits obtenus.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		OMYA AG	
Prénoms			
Forme juridique		Aktien Gesellschaft	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	42 Baslerstrasse	
	Code postal et ville	4 6 6 5 OFTRINGEN	
	Pays	SUISSE	
Nationalité		Suisse	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2



RÉMISE DES PIÈCES
DATE **8 NOV 2002**
LIEU **69 INPI LYON**

Réservé à l'INPI

N° D'ENREGISTREMENT **0213999**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE		
Nom	HESSANT	
Prénom	Eric	
Cabinet ou Société	COATEX S.A.S.	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	PG n° 9916 / LC 020B	
Adresse	Rue	35 rue Ampère
	Code postal et ville	69130 GENAY
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR(S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de Brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [] [] [] [] []
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pour OMYA AG Eric HESSANT (Le Mandataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. DUEZ

UTILISATION D'UN COPOLYMERE DISPOSANT D'AU MOINS UNE
FONCTION GREFFEE ALKOXY OU HYDROXY POLYALKYLENE GLYCOL,
COMME AGENT AMELIORANT LA BRILLANCE DU PAPIER ET PRODUITS
OBTENUS.

5

La présente invention concerne le secteur technique des suspensions de matières minérales, et avant et/ou après séchage leurs applications dans les domaines du papier, de la peinture et après séchage des matières plastiques et plus particulièrement dans leurs applications papetières, comme notamment le domaine des sauces de couchage papetières, en vue d'apporter une amélioration de la brillance et notamment de la brillance au niveau de la feuille de papier.

15 L'invention concerne tout d'abord l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final et notamment la brillance au niveau de la feuille de papier, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire
20 un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

L'invention concerne aussi l'agent améliorant la brillance du produit final, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

25

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final, et notamment la
30 brillance au niveau de la feuille de papier quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°, et sa mise en œuvre dans un procédé de dispersion de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse. Elle concerne également le procédé de dispersion mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les suspensions aqueuses ainsi obtenues.

- 5 L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final, et notamment la brillance au niveau de la feuille de papier quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°, et sa mise en œuvre dans un procédé de broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse. Elle concerne également le procédé de broyage mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les suspensions aqueuses ainsi obtenues.
- 10 Elle concerne aussi l'utilisation desdites suspensions aqueuses pour la fabrication des sauces de couchage. Elle concerne également le procédé de fabrication des sauces de couchage mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les sauces de couchage ainsi obtenues.
- 15 Elle concerne enfin l'utilisation desdites sauces de couchage pour le couchage des papiers. Elle concerne également les papiers ainsi obtenus.
- 20 L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final, et notamment la brillance au niveau de la feuille de papier quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°, et sa mise en œuvre dans un procédé de fabrication de sauces de couchage. Elle concerne également les sauces de couchage ainsi obtenues.
- 25 Elle concerne aussi l'utilisation des sauces de couchage ainsi obtenues pour le couchage des papiers. Elle concerne enfin les papiers ainsi obtenus.
- 30 L'invention concerne enfin l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance dans le domaine de la peinture et des matières plastiques.

Le procédé de fabrication d'un papier comprend plusieurs étapes dont : mise en suspension aqueuse des pigments et/ou des charges minérales ; utilisation desdites suspensions pour fabriquer des charges de masse et/ou des sauces de couchage ; utilisation desdites sauces et desdites charges de masse pour fabriquer et/ou coucher les papiers. Tout au long de ce procédé, l'homme du métier conserve à l'esprit la nécessité d'obtenir un produit final présentant une forte activation de la brillance ; l'accroissement de la brillance au niveau de la feuille de papier est en effet une des préoccupations majeures pour les papetiers. Cette propriété d'activation de la brillance au niveau de la feuille de papier, ainsi que les moyens connus pour améliorer celle-ci au cours du procédé précédemment décrit, sont illustrés par la suite à travers les documents accessibles à l'homme du métier dans l'art antérieur.

Au cours dudit procédé, les charges minérales et/ou les pigments, tels que le carbonate de calcium, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, sont initialement mis en suspension aqueuse. Pour ce faire, on utilise des agents de dispersion et/ou d'aide au broyage de ces pigments et/ou charges minérales encore appelées matières minérales.

Il est à noter que dans toute la description, on parlera aussi bien de matières minérales que de charges et/ou pigments, ces termes ayant la même signification pour la Demanderesse.

Ces agents de dispersion et/ou, d'aide au broyage se comportent comme des modificateurs de rhéologie au sens où ils fluidifient les dites suspensions. L'action mécanique du broyage, facilitée par l'emploi des agents d'aide au broyage, apporte en plus un effet de réduction de la taille des particules. On peut également utiliser des additifs permettant de réguler la viscosité desdites suspensions de matières minérales.

Ainsi, l'homme du métier connaît le document EP 0 610 534 qui enseigne la préparation de polymères obtenus par copolymérisation d'un monomère isocyanate et de monomères aprotiques, puis par fonctionnalisation au moyen d'amines ou d'éthers monoalkylés de polyalkylènes glycol. De tels agents sont particulièrement efficaces pour le broyage de pigments organiques.

De même, il connaît le document WO 00/77058 qui décrit des copolymères à base d'un dérivé insaturé d'un acide mono ou di carboxylique, d'éther de l'oxyalkylène glycol, de polyalkylène glycol vinylique, d'un composé polysiloxane ou d'un ester. Ces copolymères sont utilisés comme agents dispersants dans les suspensions de charges minérales, notamment dans le secteur des ciments.

Il connaît également le document WO 01/96007 qui décrit un copolymère ionique, hydrosoluble, et disposant d'une fonction greffée alkoxy polyalkylène glycol, dont le rôle est de disperser et/ou d'aider au broyage des pigments et/ou des charges minérales.

De même, l'homme du métier connaît aussi le document FR 2 707 182 qui lui enseigne d'utiliser une composition polymérique à base de sels d'acide polyacrylique et de phosphonates, pour fluidifier des suspensions de pigments inorganiques.

D'autre part, le document WO 94/24202 propose des latex insolubles dans l'eau pour compositions de couchage mais ceux-ci ne permettent pas d'atteindre des valeurs de brillance élevées quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

Néanmoins, ce document, pas plus que les autres apparaissant dans l'art antérieur, n'enseignent que le greffage d'un groupement alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol améliore la brillance au niveau de la feuille de papier quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

Lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales entrent ensuite dans la composition des sauces de couchage.

Poursuivant ses recherches en vue d'augmenter la brillance, notamment de la brillance de la feuille de papier, la Demanderesse a trouvé de manière surprenante, que l'utilisation dans des procédés de broyage de matières minérales, des procédés de dispersion de matières minérales, des procédés de fabrication de sauces de couchage, d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère éthylénique insaturé, et ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode détaillée dans la suite de la

description et dite « méthode de visco. intrinsèque », permet d'obtenir une augmentation de la brillance, notamment de la brillance de la feuille de papier, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85° , et plus particulièrement entre 45° et 75° .

5

Ainsi l'utilisation selon l'invention d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de la brillance, notamment de la brillance de la feuille de papier, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85° , et plus particulièrement entre 45° et 75° se caractérise en ce que le copolymère dispose d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère éthylénique insaturé, et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

10

La viscosité intrinsèque du copolymère est déterminée selon la méthode décrite dans la publication Vollmert « Outlines of macromolecular chemistry » volume III, Vollmert Verlag, Karlsruhe 1985 et par mise en œuvre d'une solution d'eau bipermutée et d'un tube capillaire défini par la norme DIN 53101/0a, de constante 0,005 et de diamètre égal à 0,53 mm. Cette méthode sera appelée dans la présente demande « méthode de visco. intrinsèque ».

20

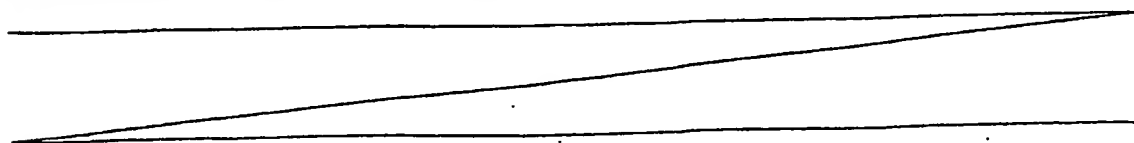
Une deuxième méthode de détermination de la viscosité intrinsèque pouvant être utilisée met en œuvre une solution de NaCl à 6 % et le même matériel que celui précédemment décrit.

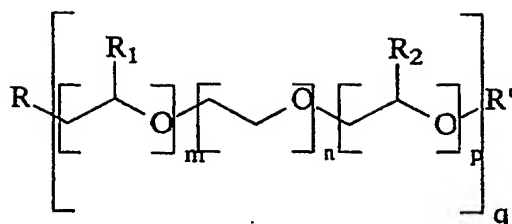
25

Dans les exemples où cette deuxième méthode est utilisée en plus de la première, les valeurs de viscosité intrinsèque obtenues par cette seconde méthode correspondent à la seconde valeur indiquée.

30

De manière plus particulière, la Demanderesse a trouvé que la présence dans ledit copolymère d'au moins un monomère de formule (I) :





dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,

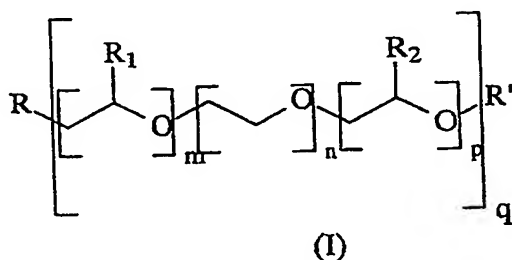
20

a permis la mise au point de copolymères faiblement ionique et hydrosoluble comportant au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère éthylénique insaturé, qui conduit à une amélioration de la brillance, notamment de la brillance de la feuille de papier, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

25

Ainsi, selon l'invention, ledit copolymère faiblement ionique et hydrosoluble se compose :

- a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange,
- 5 b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
 - R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la demande monomère réticulant,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %, et a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

Ledit copolymère a conduit à une amélioration de la brillance et notamment de la brillance des papiers, quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75°.

Ce but est atteint grâce à l'utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique, ou dicarboxylique, ou sulfonique, ou phosphorique, ou phosphonique ou leur mélange,

b) d'au moins un monomère non ionique de formule (I),

c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) éventuellement d'au moins un monomère réticulant,

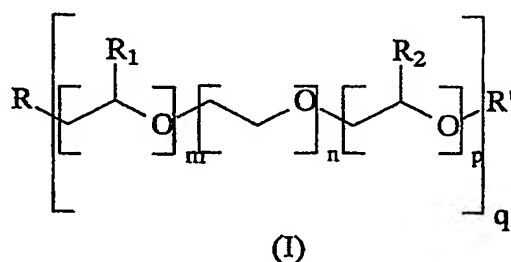
le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

L'utilisation, selon l'invention, d'un copolymère faiblement ionique, hydrosoluble, et disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère éthylénique insaturé conduisant à une augmentation de la brillance quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° et notamment de la brillance de la feuille de papier, se caractérise en ce que ledit copolymère faiblement ionique et hydrosoluble est constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides

maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique,

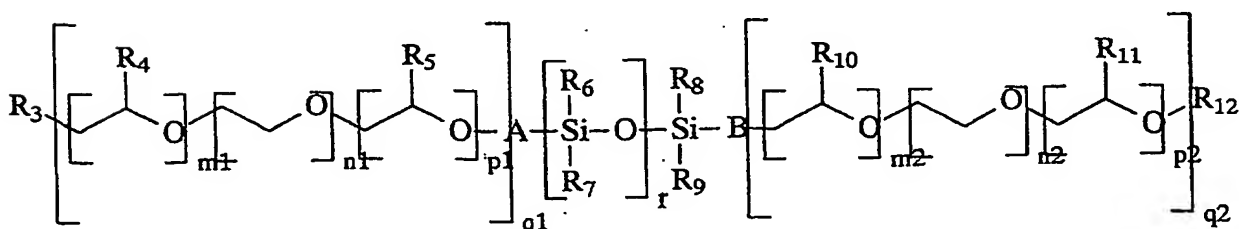
crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

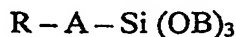
avec formule (IIa)



dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₄, R₅, R₁₀ et R₁₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₆, R₇, R₈ et R₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R₁₂ représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par

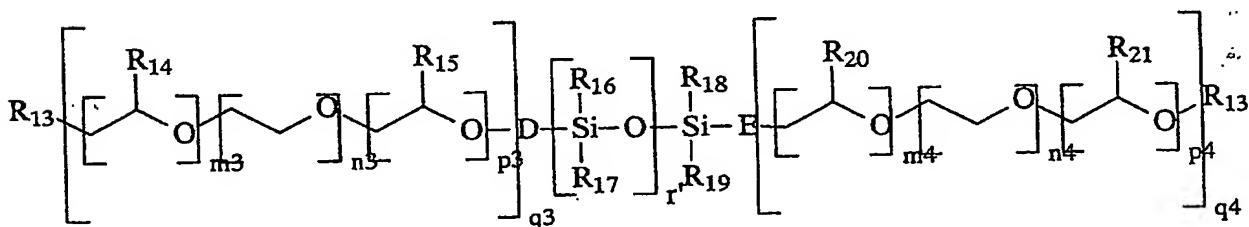
exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées.

- 5
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

10

- d) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le
- 15
- tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

20

dans laquelle :

- 25
- m_3 , p_3 , m_4 et p_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
 - n_3 et n_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - q_3 et q_4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,

- r représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R_{14} , R_{15} , R_{20} et R_{21} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_{16} , R_{17} , R_{18} et R_{19} , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %,

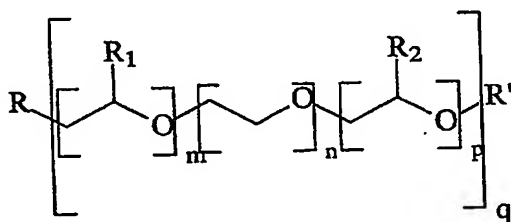
et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

Plus particulièrement l'utilisation du copolymère précité est caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les

monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

- b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au

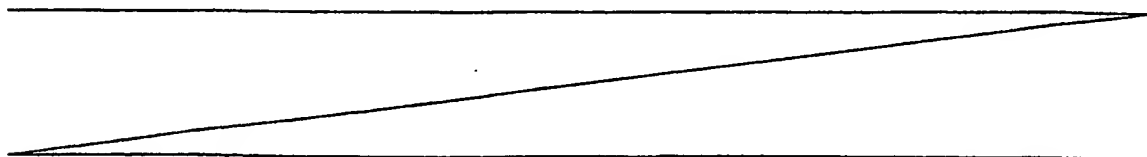
groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

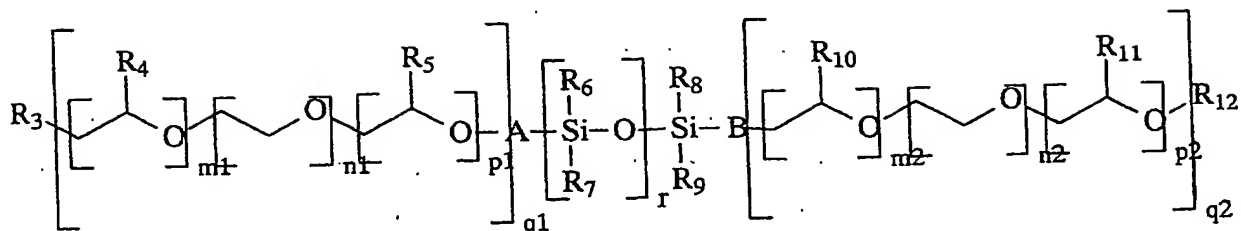
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'un monomère organofluoré, ou encore d'un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)





dans laquelle :

- 5 - m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- 10 - r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 15 - R4, R5, R10 et R11, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle;
- R6, R7, R8 et R9, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 20 - R12 représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- 25 - A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

5

- 10

20



25

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150.

- q_3 et q_4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
 - r représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
 - R_{13} représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R_{14} , R_{15} , R_{20} et R_{21} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R_{16} , R_{17} , R_{18} et R_{19} , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %,

et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

Le copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble utilisé selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée tels que la méthode dénommée Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), la méthode dénommée Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), la méthode dénommée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou encore la méthode

dénommée Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

En fin de polymérisation ce copolymère peut éventuellement être distillé, et ses fonctions carboxyliques peuvent être partiellement ou totalement neutralisées par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente tels que par exemple pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

Chaque agent de neutralisation intervient alors selon des taux de neutralisation propres à chaque fonction de valence.

Selon une autre variante, le copolymère issu de la réaction de copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme du l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

L'une des phases correspond alors au copolymère utilisé selon l'invention comme agent permettant l'amélioration de la brillance.

30

L'invention concerne aussi ledit copolymère faiblement ionique et hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère éthylénique insaturé permettant l'amélioration de la brillance des papiers, des peintures et des plastiques.

Ainsi selon l'invention l'activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° est caractérisé en ce qu'il est le copolymère hydrosoluble, préférentiellement faiblement ionique et hydrosoluble précité.

5.

L'invention concerne aussi le procédé de dispersion mettant en œuvre ledit copolymère.

10

Ce procédé de dispersion selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

15

Ce procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention est caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est plus particulièrement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou

20

25

leurs mélanges.

L'invention concerne aussi le procédé de broyage mettant en œuvre ledit copolymère.

30

Ce procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

Ce procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention est caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges
 5 entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est plus particulièrement du carbonate de calcium
 10 tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

Les suspensions aqueuses de charges et/ou pigments dispersées et/ou broyées selon
 15 l'invention, se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

20 Elles se caractérisent également en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium,
 25 carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est plus particulièrement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la
 30 calcite, la craie ou leurs mélanges.

L'invention concerne également l'utilisation desdites suspensions aqueuses de matière minérale selon l'invention dans le domaine papetier et plus précisément dans le couchage du papier.

Les sauces de couchage selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

Les papiers couchés selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils contiennent ledit copolymère.

Il est à noter qu'un pigment brillant en couchage peut être utilisé comme pigment en charge de masse avec une moindre influence sur la rétention des charges qu'un pigment de même finesse mais dispersé avec un polyacrylate.

Les compositions de peinture et de matière plastique selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

20

Exemple 1

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces de couchage papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance des papiers obtenus.

Dans cet exemple pour les essais n° 1 et 2, le papier support utilisé est un papier précouché avec un carbonate de calcium commercialisé par la société Omya sous le nom Covercarb™ 60ME. Ce papier support présente les caractéristiques suivantes :

- un poids spécifique égal à 82 g/m² mesuré selon la norme 1301 ISO 536
- une blancheur R_{457 + UV} égale à 96 % mesurée selon la norme ISO 2470
- une blancheur R_{457 - UV} égale à 87 % mesurée selon la norme ISO 2470
- une opacité égale à 89,5 % mesurée selon la norme DIN 53 146

- une rugosité égale à 4,8 μm mesurée selon la norme ISO 8791-4

Essai n° 1

5 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une suspension de carbonate de calcium broyée avec 0,9 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate de sodium et de magnésium de viscosité intrinsèque égale à 7,8 ml/g selon la méthode de visco. intrinsèque précitée, et de granulométrie telle que 97 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm et 81 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

10

Ce carbonate de calcium a une demande en polymère cationique PDDPC égale à 33990 $\mu\text{Val/kg}$, cette demande en polymère cationique étant mesurée à l'aide du titrateur Mettler DL 77 et du détecteur Mütéc PCD 02 par la méthode de titration cationique mettant en œuvre 0,005 mole d'une solution de 20 % de chlorure de poly(N,N-diméthyl-3,5-diméthylène-piperidium (PDDPC) vendu par Acros Organics.

15

Ladite suspension entre ensuite dans la composition de la sauce de couchage à tester, composée de :

20

- 80 parts en sec de la suspension aqueuse de carbonate de calcium à tester,
- 5 parts en sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium plus grossier,
- 15 parts de kaolin délaminé,
- 9,5 parts de liant,
- 0,32 parts de carboxyméthyl cellulose,
- 0,6 part d'alcool polyvinylique,
- 0,15 part d'azurant optique, et
- 0,4 part de stéarate de calcium.

25

et préparée à 68 % de concentration en matière sèche, comme suit.

30

On mélange, dans un récipient contenant 20 kg d'eau et 0,125 kg d'un polyacrylate de sodium de concentration en matière sèche égale à 42 % et de viscosité intrinsèque égale à 6,2 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, 22,5 kg d'une suspension aqueuse, à 78,2 % de concentration en matière sèche, de carbonate

de calcium plus grossier commercialisé par Omya sous la dénomination Hydrocarb™ 60 et 356,5 kg d'une suspension aqueuse, à 78,5 % de concentration en matière sèche, de la suspension de carbonate de calcium à tester.

- 5 Le mélange des carbonates de calcium effectué, on ajoute sous une vitesse d'agitation moyenne, 52,5 kg d'un kaolin délaminé commercialisée par Kaolin International B.V. sous la dénomination Amazon™ 88.

- 10 L'agitation est maintenue à vitesse moyenne pendant 15 minutes et après vérification visuelle de la présence ou non d'agglomérats, l'agitation est poursuivie jusqu'à la disparition des quelques agglomérats ou alors stoppée s'il n'y a pas d'agglomérats.

- 15 Il est alors ajouté 7,5 kg d'une solution aqueuse à 15 % de concentration, de carboxyméthyl cellulose précédemment dissoute pendant au moins 20 minutes à au moins 90° C et commercialisée par Noviant sous la dénomination CMC Finnfix™ 10.

- 20 On rajoute également 8,4 kg d'une solution aqueuse à 25 % de concentration, d'alcool polyvinylique précédemment dissout pendant au moins 20 minutes à au moins 90° C et commercialisé par Clariant sous la dénomination Mowiol™ 4-98.

- 25 Comme liant, on ajoute alors 28 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un styrène-butadiène commercialisé par Dow Europe sous la dénomination Dow Latex DL 940 et 38,5 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D.

- 30 Enfin sont ajoutés 1,9 kg d'azurant optique sous la forme d'un dérivé aqueux de 4,4-diaminostilbène-2,2-acide disulfonique commercialisé par Bayer sous le nom Blancophor™ P ainsi que 2,8 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % de concentration en matière sèche d'un stéarate de calcium vendu par Henkel-Nopco AS sous le nom Nopcote™ C-104.

Ces ajouts effectués, l'agitation est maintenue pendant encore 15 minutes.

Le pH de la sauce de couchage est alors contrôlé et réglé à une valeur d'environ 9 à l'aide d'une solution de soude à 10 %.

5 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est elle aussi contrôlée et réglée à une valeur d'environ 68,5 % par ajout éventuel d'eau.

10 La viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage obtenue mesurée à 32°C à l'aide du viscosimètre Brookfield™ modèle DV-II+ équipé du mobile correspondant est égale à 6100 mPa.s à 20 min⁻¹ et 1800 mPa.s à 100 min⁻¹.

La sauce de couchage obtenue sert à coucher des feuilles de papier support précité à l'aide d'une coucheuse pilote Combiblades de la société Jagenberg GmbH équipée d'une lame de 0,457 mm d'épaisseur.

15 Une tête « long dwell » est utilisée avec un angle de lame de 45°. La vitesse du couchage est de 1000 m/s et la couche moyenne déposée est de 11 g/m² sur chaque face du papier.

20 L'humidité relative obtenue pour chaque papier est de l'ordre de 4,2 % à 4,6 % en poids pour poids.

Le papier ainsi couché est ensuite calandré à l'aide d'une supercalandreuse à 9 zones de contact entre les deux rouleaux, commercialisée par Kleinewefers.

25 Le diamètre de calandrage fer est de 180 mm et de 270 mm par rapport au coton.

30 La mesure de la brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 du papier couché et calandré, qui consiste à passer la feuille de papier couché et calandré dans le brillancemètre de laboratoire de laboratoire BYK-Gardner « haze gloss » sur papier avec support de verre détermine le supercalandrage.

Cette mesure de brillance étant faite, les échantillons de papier sont coupés en format DIN A3 et sont conditionnés dans une pièce climatisée et selon la norme DIN EN 20187 pour détermination des valeurs de brillance 45° DIN et 75° DIN (DIN 54 502)

et 75° TAPPI.

Les valeurs des diverses brillances figurent dans le tableau 1 situé en fin de l'essai n°2.

5 Essai n° 2

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, comme agent d'aide au broyage, 1.8 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

a) 3,0 % d'acide acrylique et 2,0 % d'acide maléique

10 b) 94,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe vinyle

R' représente le radical méthyle

15 avec $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 114$

c) 1,0 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

R représente le groupe méthacrylate

A représente le radical propyle

B représente le radical méthyle

20

de viscosité intrinsèque égale à 39,5 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée (et égale à 30,3 ml/g selon la deuxième méthode) pour obtenir par un broyage en deux étapes, une suspension de carbonate de calcium à 74,7 % en poids de matière sèche et de granulométrie telle que 98 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm et 78 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

25

Ce procédé de broyage en deux étapes consiste à broyer, au cours de la première étape, une suspension de carbonate de calcium de diamètre moyen initial égal à 5 μm mesuré à l'aide du granulomètre Sédigraph™ 5100 en une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une granulométrie telle que 62 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm et 37 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100, puis à broyer cette suspension à la granulométrie finale

30



recherchée.

5 A la fin du broyage, la viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

On obtient une valeur de viscosité Brookfield™ égale à 750 mPa.s.

10 Une heure après la fin du broyage, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire dont la granulométrie de cette suspension (98 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm et 78 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sedigraph™ 5100.

15 Après un temps de repos de 7 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée par introduction, après 5 minutes d'agitation du flacon, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute. On obtient une valeur de 680 mPa.s qui constitue la valeur de viscosité Brookfield™ appelée viscosité Brookfield™ APAG (après agitation).

20

La surface spécifique BET du pigment obtenu, déterminée selon la norme ISO 9277, est égale à 7,5 m²/g.

25 La demande cationique du pigment obtenu, déterminée selon la méthode PDDPC précitée, est égale à 3850 µ Val/kg.

Ladite suspension entre ensuite dans la composition de la sauce de couchage à tester, composée de :

- 80 parts en sec de la suspension aqueuse de carbonate de calcium à tester,
- 30 - 5 parts en sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium plus grossier,
- 15 parts de kaolin délaminé,
- 9,5 parts de liant,
- 0,32 parts de carboxyméthyl cellulose,

- 0,6 part d'alcool polyvinylique,
- 0,15 part d'azurant optique, et
- 0,4 part de stéarate de calcium.

et préparée à 68 % de concentration en matière sèche, comme suit.

5

On mélange, dans un récipient contenant 20 kg d'eau et 0,125 kg d'un polyacrylate de sodium de concentration en matière sèche égale à 42 % et de viscosité intrinsèque égale à 6,2 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, 22,5 kg d'une suspension aqueuse, à 78,2 % de concentration en matière sèche, de carbonate de calcium plus grossier commercialisé par Omya sous la dénomination Hydrocarb™ 60 et 375 kg de la suspension aqueuse à tester de carbonate de calcium selon l'invention obtenue précédemment à 74,7 % de concentration en matière sèche.

10

Le mélange des carbonates de calcium effectué, on ajoute sous une vitesse d'agitation moyenne, 52,5 kg kaolin délaminé commercialisé par Kaolin International B.V. sous la dénomination Amazon™ 88.

15

L'agitation est maintenue à vitesse moyenne pendant 15 minutes et après vérification visuelle de la présence ou non d'agglomérats, l'agitation est poursuivie jusqu'à la disparition des quelques agglomérats ou alors stoppée s'il n'y a pas d'agglomérats.

20

Il est alors ajouté 7,5 kg d'une solution aqueuse à 15 % de concentration, de carboxyméthyl cellulose précédemment dissoute pendant au moins 20 minutes à au moins 90°C et commercialisée par Noviant sous la dénomination CMC Finnfix™ 10.

25

On rajoute également 8,4 kg d'une solution aqueuse à 25 % de concentration, d'alcool polyvinylique précédemment dissout pendant au moins 20 minutes à au moins 90°C et commercialisé par Clariant sous la dénomination Mowiol™ 4-98.

30

Comme liant, on ajoute alors 28 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un styrène-butadiène commercialisé par Dow Europe sous la dénomination Dow Latex DL 940 et 38,5 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D.



Enfin sont ajoutés 1,9 kg d'azurant optique sous la forme d'un dérivé aqueux de 4,4-diaminostilbène-2,2-acide disulfonique commercialisé par Bayer sous le nom Blancophor™ P ainsi que 2,8 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % de concentration en matière sèche d'un stéarate de calcium vendu par Henkel-Nopco AS sous le nom Nopcote™ C-104.

Ces ajouts effectués, l'agitation est maintenue pendant encore 15 minutes.

Le pH de la sauce de couchage est alors contrôlé et réglé à une valeur d'environ 9 à l'aide d'une solution de soude à 10 %.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est elle aussi contrôlée et réglée à une valeur d'environ 68,5 % par ajout éventuel d'eau.

La viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage obtenue mesurée à 32°C à l'aide du viscosimètre Brookfield™ modèle DV-II+ équipé du mobile correspondant est égale à 3600 mPa.s à 20 min⁻¹ et 1200 mPa.s à 100 min⁻¹.

La sauce de couchage obtenue sert à coucher, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n°1, des feuilles de papier support précité à l'aide d'une coucheuse pilote Combiblades de la société Jagenberg GmbH équipée d'une lame de 0,457 mm d'épaisseur.

Le papier étant couché et calandré avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n°1, on détermine les valeurs de brillance 45° DIN et 75° DIN (DIN 54 502) et 75 ° TAPPI avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n°1.

Les valeurs des diverses brillances figurent dans le tableau 1 suivant.

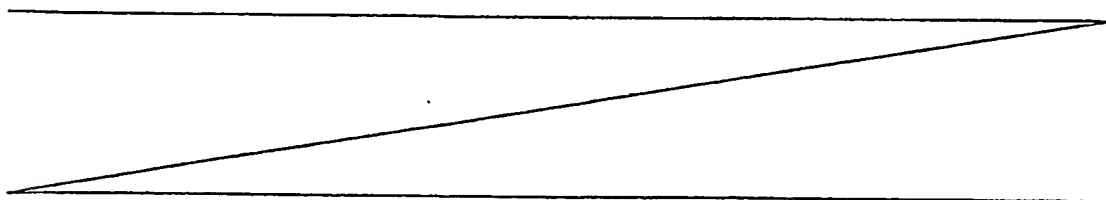


TABLEAU 1

	Norme utilisée	unité	Art antérieur Essai n° 1	Invention Essai n° 2
papier couché	DIN EN ISO 536	g/m ²	102	105
		%		
		%		
Brillance (75°TAPPI) OS	TAPPI	%	75	80
Brillance (75°TAPPI) SS	TAPPI	%	77	82
Brillance (75°DIN) OS	DIN 54 502	%	46	50
Brillance (75°DIN) SS	DIN 54 502	%	48	54
Brillance (45°DIN) OS	DIN 54 502	%	17	23
Brillance (45°DIN) SS	DIN 54 502	%	19	28
Rugosité (PPS) 1.0 soft OS	ISO 8791-4	µm	0.610	0.579
Rugosité (PPS) 1.0 soft SS	ISO 8791-4	µm	0.608	0.530

OS = Surface supérieure (Oberseite)

5 SS = Côté de la toile ou envers (Siebseite)

La lecture du tableau permet de constater que le papier couché avec les sauces de couchages contenant les suspensions aqueuses de carbonate de calcium naturel selon l'invention montre une brillance plus élevée quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° et une rugosité plus faible que le papier couché avec des sauces de couchage standard de l'art antérieur.

15 Exemple 2

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un autre procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces de couchage papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance des papiers obtenus.

Essai n° 3

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre la suspension de carbonate de calcium broyée de l'essai n° 1 et de granulométrie telle que 97 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 μm et 81 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

Ladite suspension est diluée à une concentration égale à 50 % en matière sèche, puis mélangée, dans un rapport 50 :6, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D.

La sauce de couchage ainsi obtenue sert à coucher des feuilles de papier support Synteape à l'aide d'une coucheuse Erichsen.

Le papier ainsi couché est ensuite calandré 4 fois à l'aide d'une calandreuse Dixon modèle 8000 dont les échantillons de papier sont coupés en format DIN A3 et sont conditionnés dans une pièce climatisée et selon la norme DIN EN 20187 pour détermination des valeurs de brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner.

Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 2,25

Brillance à 60° = 28

Brillance à 85° = 84,5.

Essai n° 4

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,08 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

a) 8,7 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 89,4 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 114$

c) 0,4 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

5

R représente le groupe méthacrylate

A représente le radical propyle

B représente le radical méthyle

10 de viscosité intrinsèque égale à 20,7 ml/g selon la méthode dite méthode de visco.
intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre
médian de 15 μ m, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une
concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle
que 81 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μ m mesurée au
Sédigraph™ 5100.

15

Pour ce faire, on utilise un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulseur
tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes à base de zirconium de
diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1 millimètre.

20

Le volume total occupé par le corps broyant est de 1000 centimètres cubes tandis que
sa masse est de 2700 g.

La chambre de broyage a un volume de 1400 centimètres cubes.

25

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de pigment est recyclée à raison de 40 litres par heure.

La sortie du Dyno-Mill™ est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant
de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

30

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à environ 60°C.

A la fin du broyage, la concentration en matière sèche finale est égale à 74,7 % et la
viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre

Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

On obtient une valeur de viscosité Brookfield™ égale à 712 mPa.s.

5 Après un temps de repos de 7 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute. On obtient une valeur de 2240 mPa.s qui constitue la
10 valeur de viscosité Brookfield™ appelée viscosité Brookfield™ AVAG (avant agitation).

Les mêmes mesures de viscosité Brookfield™ sont également effectuées une fois le flacon agité pendant 5 minutes et constituent les résultats de viscosité APAG (après agitation). On obtient 686 mPa.s.

15 Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du pigment obtenu.

Cette dernière, déterminée selon la méthode PDDPC précitée, est égale à
20 7050 μ Val/kg.

La suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue est alors diluée à 50 % puis mélangée, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D, dans les
25 mêmes conditions et le même rapport que l'essai n° 3 afin de former une sauce de couchage qui est couchée sur le même papier support que celui de l'essai n° 3.

Les valeurs de brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 sont effectuées, à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner, après un quadruple calandrage effectué
30 dans les mêmes conditions et avec le même matériel que dans l'essai n° 3.

Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 4,25

Brillance à $60^\circ = 44$

Brillance à $85^\circ = 87,5$.

Essai n° 5

5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,02 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

a) 8,7 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 89,5 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

10

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 114$

c) 0,4 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

15

R représente le groupe vinyle

A est absent

B représente le radical méthyle

20 de viscosité intrinsèque égale à 20,4 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15 μm , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 83 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

25

Pour ce faire, on utilise le même équipement et le même mode opératoire de broyage pour obtenir la suspension aqueuse de carbonate de calcium.

30 Les résultats de concentration en matière sèche et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode que l'essai n°4 sont les suivants :

Concentration en matière sèche = 74,3 %

Viscosité (T_0) = 613 mPa.s

Viscosité AVAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 3030 mPa.s

Viscosité APAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 650 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du pigment obtenu.

5

Cette dernière, déterminée selon la méthode PDDPC précitée, est égale à 7180 μ Val/kg.

10

La suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue est alors diluée à 50 % puis mélangée, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D, dans les mêmes conditions et le même rapport que l'essai n° 3 afin de former une sauce de couchage qui est couchée sur le même papier support que celui de l'essai n° 3.

15

Les valeurs de brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 sont effectuées, à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner, après un quadruple calandrage effectué dans les mêmes conditions et avec le même matériel que dans l'essai n° 3.

20

Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 4,25

Brillance à 60° = 46

Brillance à 85° = 89.

25

Essai n° 6

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,08 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

a) 8,7 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 87,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

30

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 114$

c) 3,0 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

R représente le groupe méthacrylate

A représente le groupe propyle

B représente le radical méthyle

5

de viscosité intrinsèque égale à 23,2 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15 μm , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 81 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

10

Pour ce faire, on utilise le même équipement et le même mode opératoire de broyage pour obtenir la suspension aqueuse de carbonate de calcium.

15

Les résultats de concentration en matière sèche et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode que l'essai n°4 sont les suivants :

Concentration en matière sèche = 77,0 %

Viscosité (T_0) = 648 mPa.s

20

Viscosité AVAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 2840 mPa.s

Viscosité APAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 747 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du pigment obtenu.

25

Cette dernière, déterminée selon la méthode PDDPC précitée, est égale à 6900 $\mu\text{Val/kg}$.

30

La suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue est alors diluée à 50 % puis mélangée, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D, dans les mêmes conditions et le même rapport que l'essai n° 3 afin de former une sauce de couchage qui est couchée sur le même papier support que celui de l'essai n° 3.

Les valeurs de brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 sont effectuées, à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner, après un quadruple calandrage effectué dans les mêmes conditions et avec le même matériel que dans l'essai n° 3.

5 Les résultats obtenus sont :

Brillance à 20° = 3,75

Brillance à 60° = 43

Brillance à 85° = 88,5.

10 Essai n° 7

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,08 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

a) 8,7 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 87,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

15

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $m = p = 0$; $n = 114$; $q = 1$ et $(m+n+p)q = 114$

20

c) 3,0 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

R représente le groupe vinyle

A est absent

B représente le radical méthyle

25

de viscosité intrinsèque égale à 20,0 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15 μm , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 83 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm mesurée au Sédigraph™ 5100.

30

Pour ce faire, on utilise le même équipement et le même mode opératoire de broyage pour obtenir la suspension aqueuse de carbonate de calcium.

Les résultats de concentration en matière sèche et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode que l'essai n°4 sont les suivants :

Concentration en matière sèche = 74,3 %

Viscosité (T_0) = 808 mPa.s

5 Viscosité AVAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 3000 mPa.s

Viscosité APAG ($T_{7 \text{ jours}}$) = 802 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du pigment obtenu.

10

Cette dernière, déterminée selon la méthode PDDPC précitée, est égale à 7710 μ Val/kg.

15

La suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue est alors diluée à 50 % puis mélangée, à une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D, dans les mêmes conditions et le même rapport que l'essai n° 3 afin de former une sauce de couchage qui est couchée sur le même papier support que celui de l'essai n° 3.

20

Les valeurs de brillance 20°, 60°, 85° ISO 2813 sont effectuées, à l'aide du brillancemètre de laboratoire BYK-Gardner, après un quadruple calandrage effectué dans les mêmes conditions et avec le même matériel que dans l'essai n° 3.

Les résultats obtenus sont :

25

Brillance à 20° = 5,0

Brillance à 60° = 46

Brillance à 85° = 90,5.

30

La lecture des résultats de brillance des essais n° 3 à 7 permet de constater que le papier couché avec les sauces de couchages contenant les suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention montre une brillance plus élevée quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° que le papier couché avec des sauces de couchage

standard de l'art antérieur.

Exemple 3

5 Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de dispersion de charges minérales, et plus particulièrement de carbonate de calcium. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance des papiers ainsi obtenus.

10 Dans les essais correspondant à cet exemple, on commence par disperser une suspension de matières minérales, selon une des méthodes bien connues de l'homme du métier.

15 La viscosité desdites suspensions est déterminée par la mise en œuvre du même mode opératoire et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 2.

Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition des sauces de couchage.

20 Dans cet exemple, chacune des sauces de couchage est réalisée par la mise en œuvre du même mode opératoire et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 2.

On mesure enfin la brillance de la feuille de papier couché et calandré, par la mise en œuvre du même mode opératoire et du même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 2.

25

Essai n° 8

30 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,49 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate neutralisé de magnésium et de sodium de viscosité intrinsèque égale à 7,8 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour disperser dans l'eau et à une concentration en matière sèche égale à 72,2%, un carbonate de calcium de granulométrie telle que 96 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm et 74 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré au Sédigraph™ 5100.

Les résultats obtenus sont :

Brillance à $20^\circ = 2,70$

Brillance à $60^\circ = 32$

Brillance à $85^\circ = 86$.

5

Essai n° 9

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, selon le même mode opératoire que l'essai précédent, 0,77 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère de l'essai n° 2 selon l'invention.

10

Les résultats obtenus sont :

Brillance à $20^\circ = 3,25$

Brillance à $60^\circ = 42$

Brillance à $85^\circ = 87$.

15

Essai n° 10

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, selon le même mode opératoire que l'essai précédent, 0,87 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère de l'essai n° 6 selon l'invention.

20

Les résultats obtenus sont :

Brillance à $20^\circ = 2,75$

Brillance à $60^\circ = 36$

Brillance à $85^\circ = 86,5$.

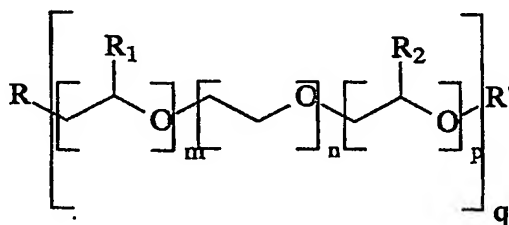
25

La lecture des résultats de brillance des essais n° 8 à 10 permet de constater que le papier couché avec les saucés de couchages contenant les suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention montre une brillance plus élevée que le papier couché avec des saucés de couchage standard de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° caractérisée en ce que ledit copolymère dispose d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

2- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit copolymère se compose d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne,

allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

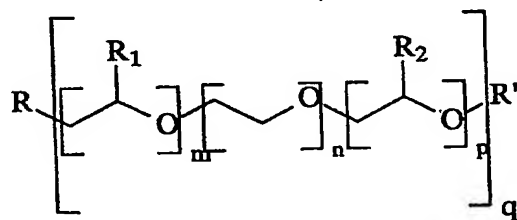
- 5 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque.

10

3- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit copolymère se compose :

- 15 a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou sulfonique ou leur mélange,
- b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



20

dans laquelle :

- 25 - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone.

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

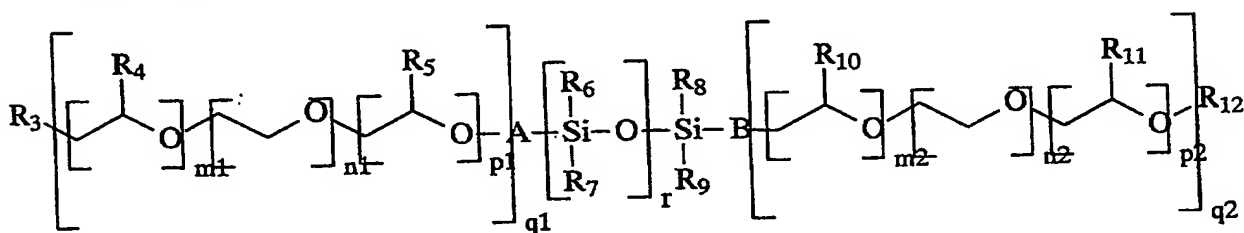
- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organosililé ou organofluoré, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé monomère réticulant,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %,

et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

- 4- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le monomère organosililé est choisi parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)

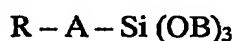


dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acrylurétanne, méthacrylurétanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₄, R₅, R₁₀ et R₁₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- R_6, R_7, R_8 et R_9 , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

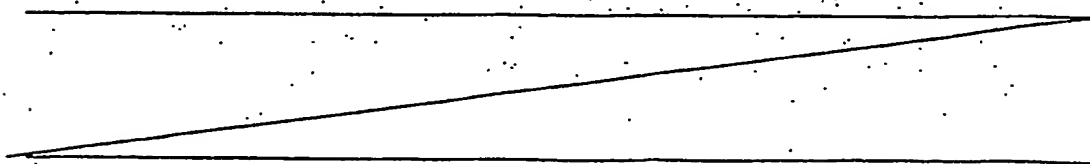
avec formule (IIb)

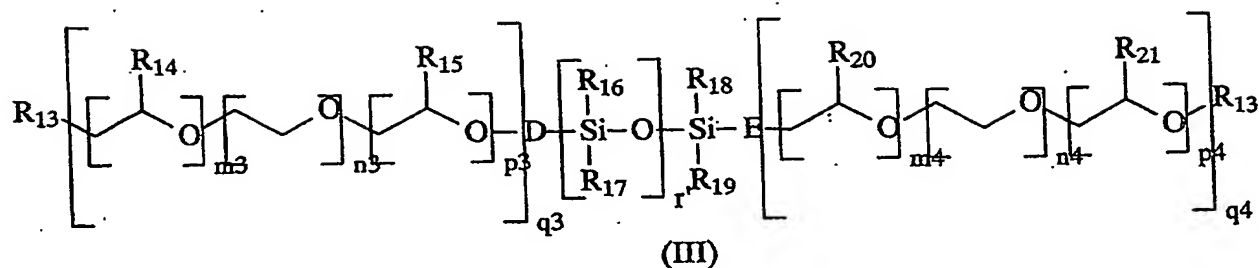


dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

et en ce que le monomère réticulant est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :





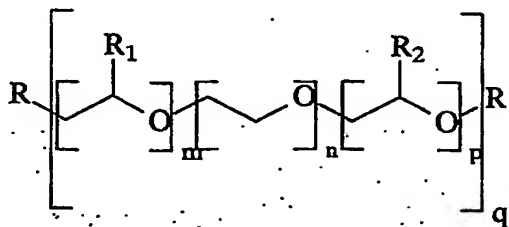
dans laquelle :

- 5 - m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ et $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- 10 - r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 15 - R14, R15, R20 et R21, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 20 - R16, R17, R18 et R19, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent
25 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

5- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

- 5 a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou
- 10 itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction
- 15 sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à
- 20 insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,
- 25 b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

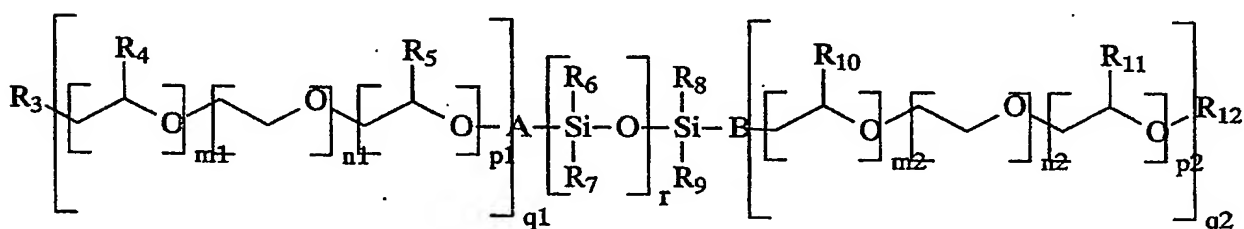
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable,
- 10 appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides
- 15 éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical
- 20 hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone.

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide
- 25 ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que
- 30 l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl

ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



10 dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₄, R₅, R₁₀ et R₁₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₆, R₇, R₈ et R₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou

leur mélange,

- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

5

avec formule (IIb)



dans laquelle :

10

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne,

15

- allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

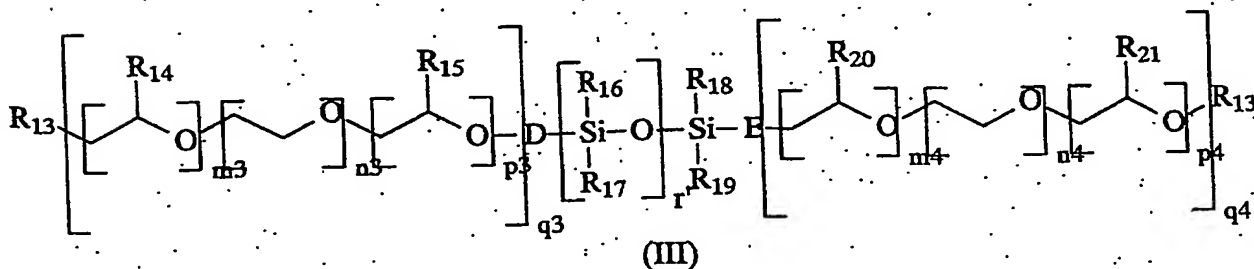
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

20

- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25

- d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
 - n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ et $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
 - r représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
 - R₁₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %

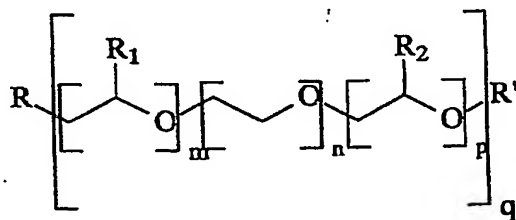
et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco, intrinsèque ».

6- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit copolymère est sous sa forme acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une

fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

7- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision, c'est-à-dire un angle compris entre 20° et 85°, et plus particulièrement entre 45° et 75° caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble, de préférence faiblement ionique et hydrosoluble, disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique.

8- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble, de préférence faiblement ionique et hydrosoluble, composé d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

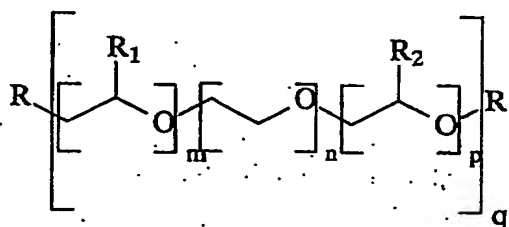
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone

et en ce qu'il est un copolymère de viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite "méthode de visco. intrinsèque".

9- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision selon l'une des revendications 7 ou 8 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble, de préférence faiblement ionique et hydrosoluble, composé :

- a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange,
- b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :

(I)



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5. - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable,
- 10 appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques
- 15 substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical
- 20 hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au
- 25 moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs
- 30 dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl

ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organosililé ou organofluoré, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

5

d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé monomère réticulant,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %,

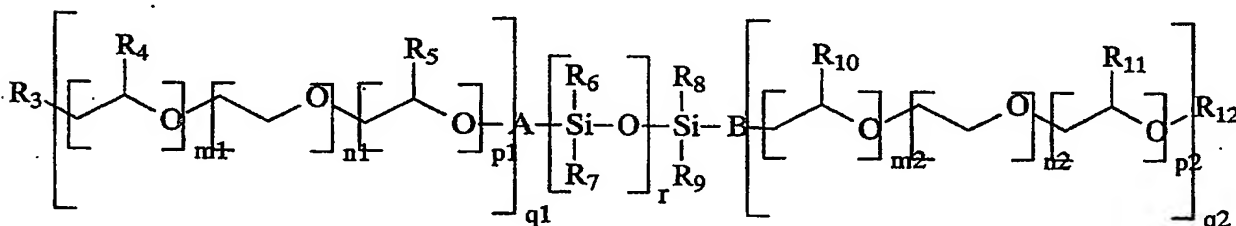
10

et en ce que ledit copolymère a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite "méthode de visco. intrinsèque".

10- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que le monomère organosililé est choisi parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

15

avec formule (IIa)



dans laquelle :

20

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

25

- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,

- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,

- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique

ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

5

- R_4 , R_5 , R_{10} et R_{11} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou
- 10 leur mélange,
- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

15

avec formule (IIb)



dans laquelle :

20

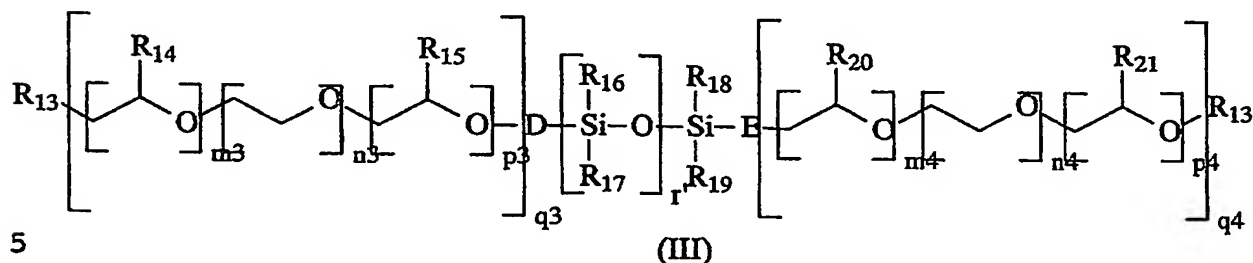
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides
- 25 éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

30

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

et en ce que le monomère réticulant est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate

d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



dans laquelle :

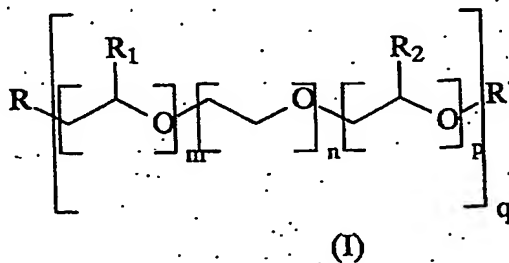
- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 10 - n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ et $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
- 15 - R₁₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acrylurétanne, méthacrylurétanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzylurétanne,
- 20 - allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 25 - R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

11- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision selon l'une des revendications 7 à 10 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble, de préférence faiblement ionique et hydrosoluble, constitué, exprimé en poids :

a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



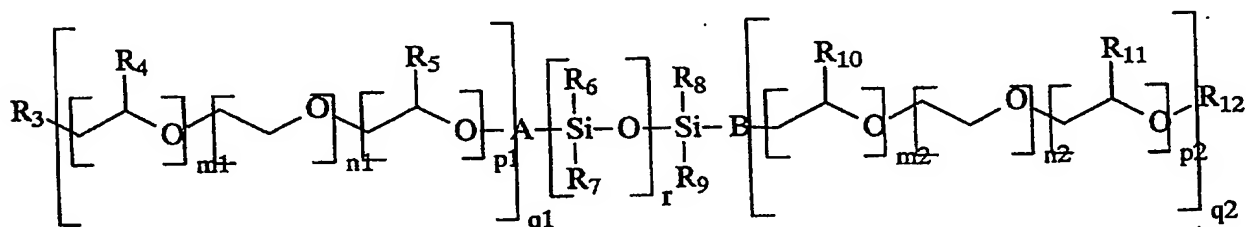
dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
 - R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl]

triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de

avec formule (IIa)

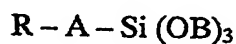


dans laquelle :

- 10 - m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- 15 - r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20 - R4, R5, R10 et R11, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R6, R7, R8 et R9, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 25

- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

5 avec formule (IIb)

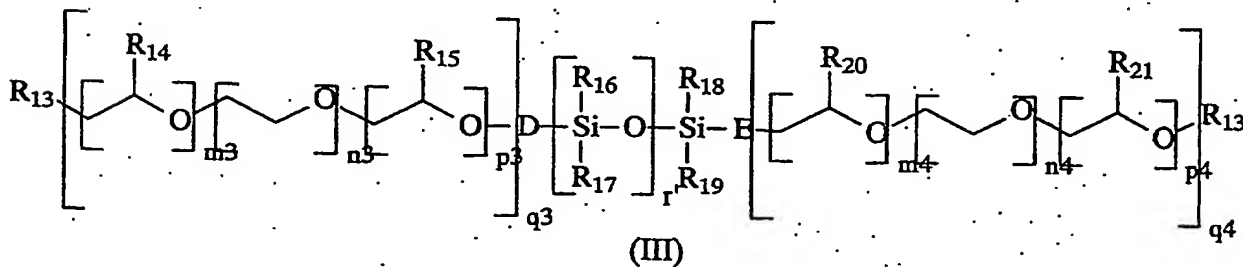


dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ et $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
- 10 - R₁₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne,
- 15 allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 20 - R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 25 ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %, et en ce qu'il est un copolymère de viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g

30 déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. intrinsèque ».

12- Activateur de brillance quel que soit l'angle de vision selon l'une des revendications 7 à 11 caractérisé en ce qu'il est un copolymère sous sa forme acide ou

partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

13- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

14- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

15- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

16- Suspension aqueuse de matières minérales dispersées caractérisée en ce qu'elle contient ledit copolymère, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

17- Suspension aqueuse de matières minérales dispersées selon la revendication 16 caractérisée en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

18- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

19- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 18 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

20- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 18 ou 19 caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou

naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

5

21- Suspension aqueuse de matières minérales broyée caractérisée en ce qu'elle contient ledit copolymère, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

10

22- Suspension aqueuse de matières minérales broyées selon la revendication 21 caractérisée en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le kaolin calciné, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

15

20

23- Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 16 et 17 ou 21 et 22 dans le domaine papetier et plus particulièrement dans le couchage du papier.

25

24- Procédé de fabrication de sauce de couchage caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

30

25- Procédé de fabrication de sauce de couchage selon la revendication 24 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des matières minérales, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des matières minérales.

26- Sauce de couchage caractérisée en ce qu'elle contient ledit copolymère, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des matières minérales, et encore plus particulièrement 0,1 % à 2,5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des matières minérales.

5

27- Papier couché caractérisé en ce qu'il contient le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

10 28- Composition de peinture caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

29- Composition de matière plastique caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

15

20

25

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 0 W / Z70601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BR0125
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 13 999
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Utilisation d'un copolymère disposant d'au moins une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, comme agent améliorant la brillance du papier et produits obtenus.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : OMYA AG. 42 Baslerstrasse 4665 OFTRINGEN SUISSE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		GANE
Prénoms		Patrick
Adresse	Rue	Studenweg 8
	Code postal et ville	14181512 Rothrist(SUISSE)
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		BURI
Prénoms		Matthias
Adresse	Rue	Mätteliweg 20
	Code postal et ville	14181512 Rothrist (SUISSE)
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		KAESSBERGER
Prénoms		Michael
Adresse	Rue	Büelhalde 42
	Code postal et ville	16121014 Sempach (SUISSE)
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 8 novembre 2002 Pour OMYA AG Eric HESSANT, Le Mandataire (PG n° 9916 / LC0206)		

PCT Application
IB0305082

